

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-334954

(43)公開日 平成10年(1998)12月18日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 14/00

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

P

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-143924

(22)出願日 平成9年(1997)6月2日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 佐藤 克洋

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 小野 好之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

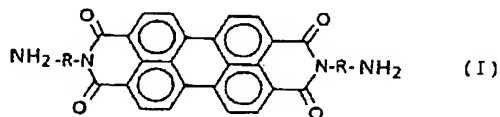
(57)【要約】

【課題】 太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極を提供すること。

【解決手段】 金属酸化物半導体の基材表面に、少なくとも下記一般式(1)で表されるペリレン誘導体を吸着させた層を有することを特徴とする光半導体電極である。

一般式(1)

【化1】



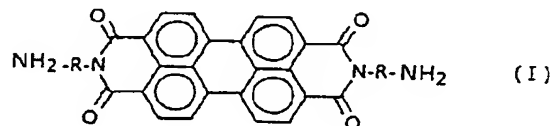
一般式(1)中、Rは、置換されていてもよい2価の炭化水素基又は複素環基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属酸化物半導体の基材表面に、少なくとも下記一般式 (I) で表されるペリレン誘導体を吸着させた層を有することを特徴とする光半導体電極。

一般式 (I)

【化 1】

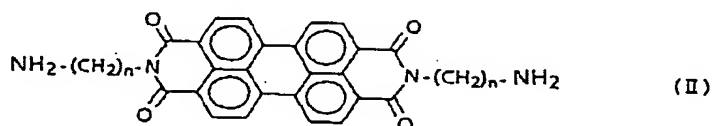


一般式 (I) 中、R は、置換されていてもよい 2 価の炭化水素基又は複素環基を表す。

【請求項 2】 一般式 (I) で表されるペリレン誘導体が、下記一般式 (II) 及び (III) のいずれかで表される化合物である請求項 1 に記載の光半導体電極。

一般式 (II)

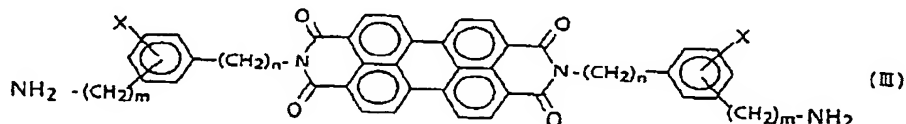
【化 2】



一般式 (II) 中、n は、1 ~ 20 の整数を表す。

一般式 (III)

【化 3】



一般式 (III) 中、X は、水素原子、ハロゲン原子、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、又は $-NO_2$ を表す。m 及び n は、各々 0 ~ 3 の整数を表す。

【請求項 3】 金属酸化物半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ及びチタン酸ストロンチウムから選択される請求項 1 又は 2 に記載の光半導体電極。

【請求項 4】 金属酸化物半導体が、酸化チタンである請求項 1 又は 2 に記載の光半導体電極。

【請求項 5】 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が請求項 1 から 4 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 6】 互に通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が請求項 1 から 4 のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属酸化物半導体の表面に特定のペリレン誘導体を吸着させた光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光の利用が注目されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する光電変換装置としては、シリコンやガリウム-ヒ素などの無機半導体上に p-n 接合を形成した乾式太陽電池が広く知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして既に実用化されている。しかし、前記乾式太陽電池の場合、その製造に要するエネルギー及びコストが極めて高いため、汎用することが難しいという問題がある。

【0003】 一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換する別の光電変換装置としては、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。前記湿式太陽電池において用いられる酸化チタン、酸化錫等の金属酸化物半導体は、前記乾式太陽電池において用いられるシリコン、ガリウム-ヒ素等と比較して、はるかに低いエネルギー及びコストで製造が可能であり、特に酸化チタンは光電変換特性と安定性との両面において優れていることから、将来のエネルギー変換材料として期待されている。しかし、酸化チタン等の安定な光半導体は、バンドギャップが 3 eV 以上と広いため、太陽光の約 4% である紫外光しか利用できず、変換効率が十分に高いとは言えない。

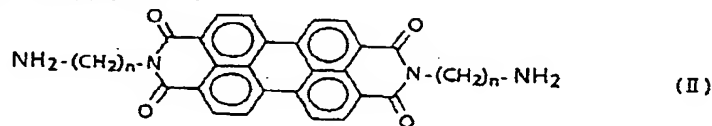
【0004】 そこで、該光半導体の表面に、増感色素として、シアニン色素やキサンテン系色素等の有機色素や、トリス (2, 2'-ビピリジル) ルテニウム (II)

錯体等の有機金属錯体を吸着させて分光増感させることが試みられており、変換効率の向上に有効な方法であることが知られている(T. Osa, M. Fujihiro, Nature., 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, Nature, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号公報等)。

【0005】しかしながら、シアニン色素やキサンテン系色素などの有機色素等は安定性、耐久性等の点で十分ではなく、一方、有機ルテニウム錯体などの有機金属錯体は変換効率、安定性等の面では優れているが、高価であるという問題がある。したがって、高効率・高耐久性でかつ安価な光電変換装置は未だ提供されていないのが現状である。

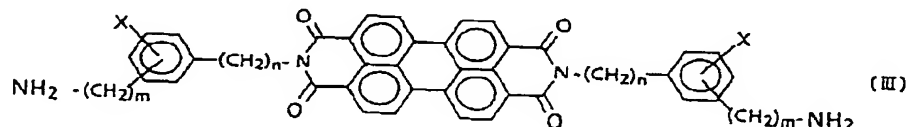
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することを目的とする。



【0011】一般式(II)中、nは、1～20の整数を表す。

一般式(III)



【0013】一般式(III)中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、又は $-\text{NO}_2$ を表す。m及びnは、各々0～3の整数を表す。

<3> 金属酸化物半導体が、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ及びチタン酸ストロンチウムから選択される前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

<4> 金属酸化物半導体が、酸化チタンである前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

<5> 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置である。

【0007】

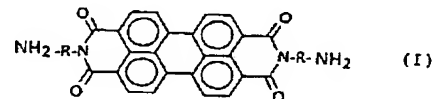
【課題を解決するための手段】

<1> 金属酸化物半導体の基材表面に、少なくとも下記一般式(I)で表されるペリレン誘導体を吸着させた層を有することを特徴とする光半導体電極である。

一般式(I)

【0008】

【化4】



【0009】一般式(I)中、Rは、置換されていてもよい2価の炭化水素基又は複素環基を表す。

<2> 一般式(I)で表されるペリレン誘導体が、下記一般式(II)及び(III)のいずれかで表される化合物である前記<1>に記載の光半導体電極である。一般式(II)

【0010】

【化5】

【0012】

【化6】

<6> 互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

【0014】(光半導体電極)本発明の光半導体電極は、金属酸化物半導体の基材表面に、少なくともペリレン誘導体を吸着させた層を有してなる。

【0015】—金属酸化物半導体の基材—前記金属酸化物半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、特に光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の

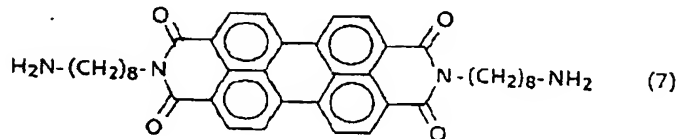
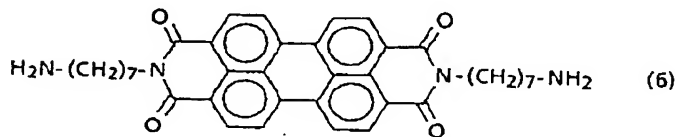
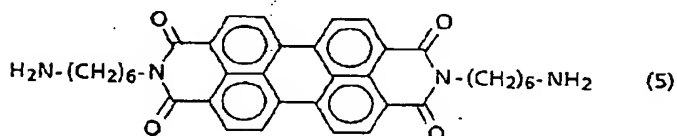
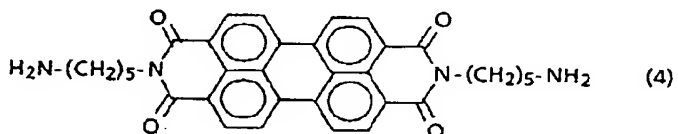
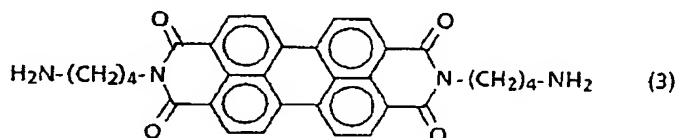
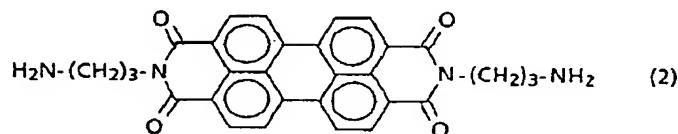
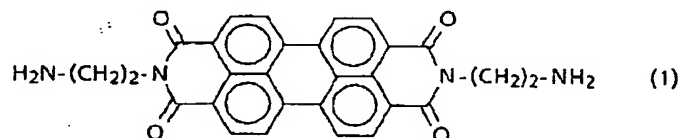
理由から、酸化チタンが好ましい。前記金属酸化物半導体の基材の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、金属酸化物半導体のみからなる基材であってもよいし、ITOガラス、ネサガラス等による透明電極や白金、銅、黒鉛等による板状又はメッシュ状電極などの公知の電極上に金属酸化物半導体の被覆膜を形成してなる基材であってもよい。後者の基材の場合、該被覆膜は前記公知の電極上の全面に設けられていてもよいし、一部に設けられていてもよい。

【0016】ーペリレン誘導体ー

本発明におけるペリレン誘導体としては、前記一般式(Ⅰ)で表されるものが好適に挙げられる。本発明においては、前記一般式(Ⅰ)で表されるペリレン誘導体の中でも、前記一般式(Ⅱ)及び(Ⅲ)のいずれかで表される化合物が好ましく、その中でも具体的には下記式(1)～(14)で表される化合物がより好ましい。

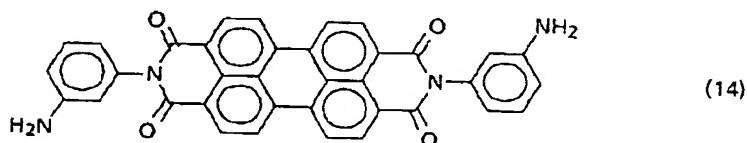
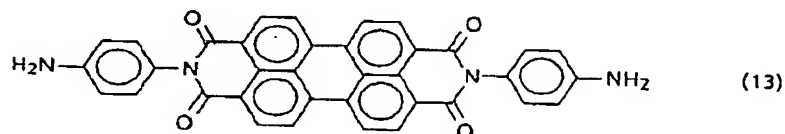
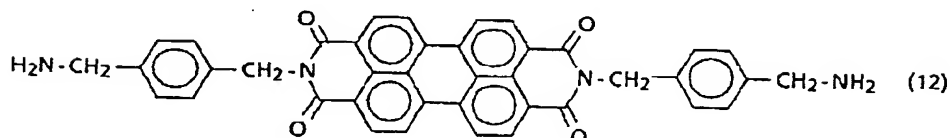
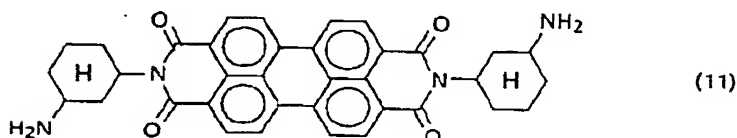
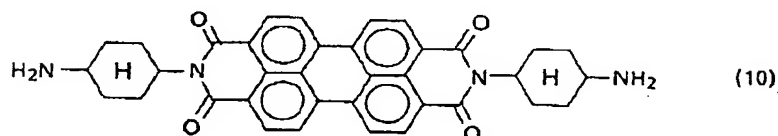
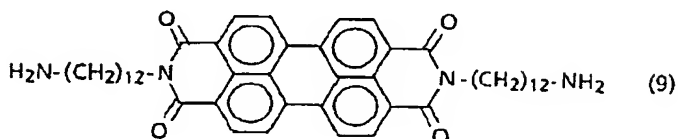
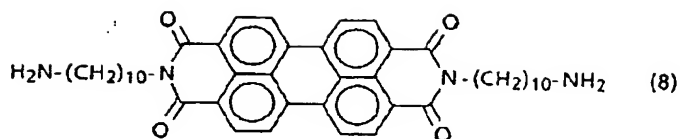
【0017】

【化7】



【0018】

【化8】



【0019】前記一般式(1)で示されるペリレン誘導体は、例えば、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物と、一般式、 $H_2N-R-NH_2$ で表されるジアミン化合物(式中、Rは、置換されていてもよい2価の炭化水素基又は複素環基を表す。)とを反応させることにより得られる。なお、前記反応に際しては、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸無水物に対して、前記ジアミン化合物を少なくとも2当量(2当量以上)用いるが、ポリマー又はオリゴマーの副生を抑制するために、可能な限り過剰量用いるのが好ましく、一般に10当量以上用いるのが好ましい。

【0020】前記一般式(1)で表されるペリレン誘導体は、安価な原料を用いて容易に得られ、しかも化学的安定性、耐久性等に優れ、また、前記金属酸化物半導体の基材表面における保持性に優れ、光半導体電極を長期

間にわたり安定にかつ高効率に分光増感し得る。

【0021】(光半導体電極の作製)前記金属酸化物半導体の基材表面に、前記一般式(1)で表されるペリレン誘導体を吸着させた被覆膜を設ける工程は、該一般式(1)で表されるペリレン誘導体を酸性物質と共に溶媒に溶解した溶液中に、前記金属酸化物半導体の基材を浸漬することにより容易に達成される。

【0022】前記酸性物質としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸類や、酢酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類など、前記一般式(1)で表されるペリレン誘導体と可溶性の塩を形成し得るものが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、後述のアルコール系溶媒との組合せを考慮すると、酢酸が特に好ましい。

【0023】前記溶媒としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド等の極性非プロトン性溶媒、水、これらの混合溶媒などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルコール系溶媒が特に好ましい。

【0024】なお、前記溶液中における前記一般式

(1) で表されるペリレン誘導体の含有量は、目的処理条件等に応じて適宜選択することができるが、前記溶媒100重量部に対して一般に0.01~1重量部程度である。また、前記溶液中における前記酸性物質の含有量は、前記金属酸化物半導体の基材の大きさ等により異なるため、目的に応じて適宜選択することができるが、前記ペリレン誘導体1モルに対し、少なくとも2モル当量以上必要であり、前記溶媒100重量部に対して一般に0.1~10重量部程度である。

【0025】前記浸漬は、室温で行ってもよく、あるいは吸着を促進するため必要に応じて前記溶媒の沸点以下の温度に加熱して行ってもよい。前記浸漬を行った後は、任意の溶媒、好ましくは水又はアルコール系溶媒を用いて、前記金属酸化物半導体の基材を洗浄し、乾燥することにより、表面に前記一般式(1)で表されるペリレン誘導体が吸着してなる層が形成された所望の光半導体電極が得られる。以上のようにして得られた本発明の光半導体電極は、以下の本発明の光電変換装置及び光電変換方法に好適に使用することができる。

【0026】(光電変換装置) 本発明の光電変換装置は、電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなる。前記光電変換装置は、前記一対の電極と前記接続手段との外、目的に応じて適宜選択した機器等を備えていてもよい。

【0027】一対の電極一

前記一対の電極における、一方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は対向電極である。前記対向電極としては、電気化学的に安定なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜公知のものから選択でき、例えば、白金、金、黒鉛等の板状電極、あるいはITOガラス、ネサガラス等の透明電極などから目的に応じて適宜選択することができる。

【0028】一接続手段一

前記接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、それ自体公知のリード線、各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜、又は蒸着膜などが挙げられる。該接続手段は、前記一対の電極に通電可能に接続される。以上の本発明の光電変換装置は、以下の本発明の光

電変換方法に好適に用いることができる。

【0029】(光電変換方法) 本発明の光電変換方法は、互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる。前記一対の電極における、光を照射される方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は前記対向電極である。該一対の電極を通電可能に接続するには前記接続手段を用いることができる。このため、前記互いに通電可能に接続された一対の電極としては、前記本発明の光電変換装置を用いることができる。

【0030】一電解質溶液一

前記電解質溶液としては、特に制限はなく適宜選択することができるが、例えば、塩化カリウム、塩化リチウム、炭酸カリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ類、硫酸、塩酸等の酸類、これらの混合物などの水溶液、あるいはアルコール、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒溶液、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、本発明においては、光電流特性の安定化を図る目的で、更にヨウ化カリウム、p-ベンゾキノン等の可逆的に酸化還元反応を生ずるレドックス剤を前記電解質溶液に添加してもよい。

【0031】(光電変換反応) 本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応を生じさせることができる。即ち、まず上述の一対の電極、即ち前記光半導体電極と前記対向電極とを前記電解質溶液中に浸漬する。次に、該光半導体電極に、300~650nmの波長域の単色光、該波長域におけるいずれかの帯域を包含する白色光又は多色光等を照射する。すると、該光半導体電極において光エネルギーが電気エネルギーに変換される。このとき、300~400nm未満の波長域の紫外光のみならず、400~650nmの波長域の可視光の光エネルギーまでも極めて効率よく電気エネルギーに変換される。

【0032】本発明においては、前記光半導体電極を用いることにより、酸化チタン等の金属酸化物単独では利用できない可視光までもが有効に利用でき、その結果、太陽光等の光の総合的な利用が可能となり、高い効率で太陽光等の光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。しかも、用いる前記光半導体電極においては、表面にペリレン誘導体の色素が強固に吸着し結合しているため、容易に該光半導体電極から脱離しないので、該光半導体電極の特性は長期間安定して維持でき、常に効率よく光電変換反応を行うことができる。

【0033】

【実施例】 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0034】（実施例1）

ー光半導体電極の作製ー

オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、純水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に加えた。さらに攪拌を続けながら80℃に昇温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を得た。このコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で40mlまで濃縮し、酸化チタンコロイド溶液を調製した。前記酸化チタンコロイド溶液を、電極としてのITO／ガラス基材上にスピコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操作を3回繰り返して、厚みが約1.0μmの酸化チタン被覆層を該ITO／ガラス基材上に形成した。得られた層の結晶構造をX線回折法により確認したところアナターズ型とルチル型との混合物であることが確認された。前記酸化チタン被覆層が形成されたITO／ガラス基材を、N，N′ービス（6′ーアミノー1′ーヘキシル）ー3，4，9，10ーペリレンテトラカルボン酸ジイミド（前記（5）で表された化合物）100mg及び氷酢酸1mlをメタノール50mlに溶解した溶液に1時間浸漬した後、水で洗浄し、次いでメタノールで洗浄し、自然乾燥させた。

【0035】その後、酸化チタン膜の被覆されていないITO膜上にリード線7を接続し、基板端部及びリード線7の接続部をエポキシ樹脂で被覆し、図1に示すような光半導体電極を作製した。図1に示す光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITO層3、酸化チタン層4、及び、N，N′ービス（6′ーアミノー1′ーヘキシル）ー3，4，9，10ーペリレンテトラカルボン酸ジイミド（前記（5）で表された化合物）による色素層5をこの順に積層してなり、これらの積層面の端部及びリード線7との接続部は固着剤6としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されている。

【0036】ー光電変換装置の作製ー

図2に示すように、上記のように作製した光半導体電極1と、対向電極9として選択した白金電極と、参照電極10として選択した飽和カルメル電極とを透明なガラスセル13中の電解質溶液11に浸漬し、各々の電極を、接続手段としてリード線7を用いてポテンショスタット12に接続して、光電変換装置を作製した。前記電解質溶液11としては、0.1M硫酸ナトリウム／0.02Mヨウ化カリウム水溶液を用いた。なお、各々の電極にはリード線7が接続されており、通電可能になっている。リード線7は、ガラス管8内に収容されている。また、この光電変換装置には、参照電極10として飽和カロメル電極が通電可能に装備されている。以上により光電変換装置を作製した。

【0037】ー光電変換反応ー

以上により得られた光電変換装置において、前記光半導体電極の電位が前記参照電極に対して0Vになるように

保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）又は550nmの単色光（1mW/cm²）を前記光半導体電極の裏側より照射した。この時生じた光電変換反応による光電流の値をポテンショスタットにより測定した。その測定結果を表1に示した。

【0038】（実施例2）実施例1において、前記

（5）で表される化合物を前記（12）で表される化合物に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0039】（比較例1）実施例1において、前記

（5）で表される化合物を用いず、前記酸化チタン被覆膜上に色素を結合させなかった外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0040】（比較例2）実施例1において、前記

（5）で表される化合物をエリトロシンBに代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

	初期		白色光連続照射(1h)後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例1	12.1μA	1.7μA	10.8μA	1.5μA
実施例2	13.0μA	1.8μA	11.7μA	1.7μA
比較例1	4.2μA	0.0μA	3.9μA	0.0μA
比較例2	13.8μA	1.7μA	4.7μA	0.1μA

【0042】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができる。また、本発明によると、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、安価にかつ容易に製造し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1における光半導体電極の断面概略説明図である。

【図2】図2は、実施例1の光電変換装置の概略説明図である。

【図3】図3は、実施例1における光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルを示すデータである。

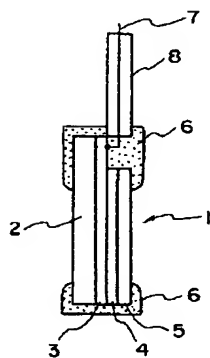
【符号の説明】

- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基材
- 3 ITO層
- 4 酸化チタン層
- 5 色素層

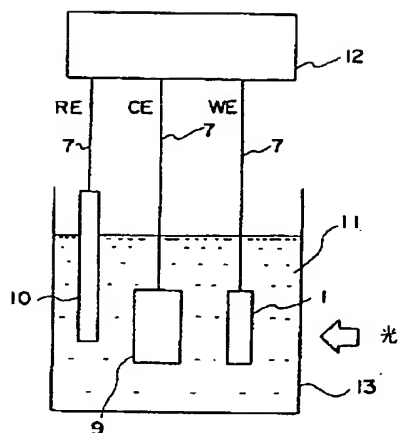
- 6 固着剤
- 7 リード線
- 8 ガラス管
- 9 対向電極

- 10 対照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンシヨスタット
- 13 ガラスセル

【図1】



【図2】



【図3】

